



#### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09B 43/10, 45/28, 43/44

 $_{\mathbf{A1}}$ 

- (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/55259
- (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

21. September 2000 (21.09.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/01636

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 11 267.3

13. März 1999 (13.03.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRESCH, Rainer [DE/DE]; Nibelungenweg 5, D-67133 Maxdorf (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Str. 46, D-67227 Frankenthal (DE). SENS, Rüdiger [DE/DE]; Faselwiese 15, D-67069 Ludwigshafen (DE). KRÄH, Claudia [DE/DE]; Ruchheimer Str. 1, D-67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: AZOXY DYES AND THEIR CU COMPLEXES

(54) Bezeichnung: AZOXYFARBSTOFFE UND DEREN CU-KOMPLEXE

### (57) Abstract

The invention relates to arexy dyes of general formula (I) in their free acid form, in which n is 0 or 1,  $R^1$  is methoxy, hydroxyl and carboxyl,  $R^2$  is carboxyl, amine,  $C_1$ – $C_4$  alkylamine, allylamine, benzylamine and methoxycarbonylmethylamine and the phenyl rings A can be substituted with  $C_1$ – $C_8$  alkyl, phenyl that can be substituted with methyl or halogen, hydroxyl, amine, nitro, halogen, carboxyl, N–benzylcarbamoyl, phenylcarbamoyl and naphthylcarbamoyl that can be unsubstituted or substituted with nitro, halogen,  $C_1$ – $C_4$  alkoxy, acetoxy, or they can be benzo–anellated. The invention also relates to their Cu complexes, to a method for producing the Cu complex dyes, to azoxy dyes of formula (I) in their partially or completely deacylated form, to their Cu complexes, to dyes containing said azoxy dyes and/or to their Cu complexes and to their use for dyeing and printing natural or synthetic substrates.

#### (57) Zusammenfassung

Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) in Form der freien Säure, in der n 0 oder 1, R¹ Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl, R² Carboxyl, Amino, C₁–C₄–Alkylamino, Allylamino, Benzylamino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und die Phenylringe A außerdem mit C₁–C₃–Alkyl, Phenyl, das mit Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl, Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N–Benzylcarbamoyl, unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen, C₁–C₄–Alkoxy, Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarbamoyl substituiert sein können oder benzoanelliert sein können, ihre Cu–Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung der Cu–Komplexfarbstoffe, Azoxyfarbstoffe der Formel (I) in ihrer teilweisen oder völlig entacylierten Form, deren Cu–Komplexe, Färbemittel enthaltend diese Azoxyfarbstoffe und/oder ihre Cu–Komplexe sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Substraten.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	St	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
RF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
$\mathbf{B}\mathbf{J}$	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		zmout we
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Azoxyfarbstoffe und deren Cu-Komplexe

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Form der freien Säure

10 
$$A$$
 $R^2$ 
 $C=O$ 
 $NH$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

20 in der

> 0 oder 1 Τ,

Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl

25

Carboxyl, Amino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Allylamino, Benzyl- $\mathbb{R}^2$ amino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und die Phenylringe A außerdem mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Phenyl, das mit Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl, Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N-Benzylcarbamoyl, unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarbamoyl substituiert sein können oder benzanelliert sein können.

35

30

ihre Cu-Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung der Cu-Komplexfarbstoffe, Azoxyfarbstoffe der Formel I in ihrer teilweise oder völlig entacylierten Form, deren Cu-Komplexe, Färbemittel enthaltend diese Azoxyfarbstoffe und/oder ihre Cu-Komplexe sowie ihre 40 Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthe-

tischen Substraten.

Die CH-A-193 343, CH-A-196 252, CH-A-196 259, CH-A-196 260, CH-A-196 264, DE-A-26 51 369, EP-A-648 814 und die EP-A-43 792 45 beschreiben Azoxyfarbstoffe mit verschiedenen Hydroxyaminonaphthalinsulfonsäuren sowie ihre Kupferkomplexe.

35

Die DE-A-28 44 597 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen Azoxyfarbstoffen deren Kupplungskomponente eine 4-Hydroxy-6-sulfophenylaminonaphthalin-2-sulfonsäure ist.

5 Die Farbstoffe des Standes der Technik sind trüb und ergeben vielfach ungleiche Färbungen.

Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die die obengenannten Nachteile nicht auf10 weisen und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffe sowie ihre Kupferkomplexe gefunden.

15 Alle in der obengenannten Formel auftretenden Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn die Phenylringe A außerdem substituiert sind, so können sie jeweils 1, 2, 3 oder 4 bevorzugt 1 oder 2 Substituenten tragen, 20 die unterschiedlich sein können.

Reste Halogen sind Fluor, Chlor, Brom und Iod.

Reste  $\mathbb{R}^2$  sind z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, sec.-Butylamino und tert.-Butylamino.

Als Substituenten für die Phenylringe A seien z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl,

30 Heptyl, Octyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl, 2-, 3- oder 4-Methyl-phenyl, 2-, 3- oder 4-Nitrophenylcarbamoyl, 2-, 3- oder 4-Metho-xyphenylcarbamoyl, 2-Methoxy-4-nitro- und 2-Methoxy-5-nitrophenylcarbamoyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenylcarbamoyl und 2-, 3- oder 4-Acetoxyphenylcarbamoyl genannt.

In der Beschreibung und in den Ansprüchen sind die Farbstoffe der Formeln I, VI, VII, VIII und IX in Form der freien Säuren dargestellt, vorzugsweise liegen sie jedoch als Salze, insbesondere

Alkalisalze, vor bzw. werden sie als Salze bei der Herstellung

**40** abgeschieden. Die formelmässige Darstellung als freie Säure ist deshalb, wie in der Farbstoffliteratur üblich, als mit der Darstellung als Salz gleichbedeutend anzusehen.

Hierbei geeignete Kationen leiten sich von Metall- oder Ammonium-45 ionen ab. Metallionen sind insbesondere die Lithium-, Natriumoder Kaliumionen. Unter Ammoniumionen im erfindungsgemäßen Sinne sind unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen zu verstehen. Substituierte Ammoniumkationen sind z.B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen beispielsweise Diethanolammonium oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättig- ten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Piperazinium- oder N-Alkylpiperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C1-C20-Alkyl zu verstehen, das durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert und/oder durch 1 bis 4 Sauerstoffatomen in Etherfunktion unterbrochen sein kann.

Zur Herstellung der Farbstoffe kann man eine Aminohydroxynaphthalinsulfonsäure der Formel II

20

in der n 0 oder 1 bedeutet, durch Umsetzen mit einem Anhydrid der Formel III

30 in der B für eine einfache Bindung oder Imino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylimino, oder Phenylimino steht und A die obengenannte Bedeutung hat, im schwach alkalischen Medium zu einer Kupplungskomponente der Formel IV

 ${f 45}$  umsetzen. Auf diese Kupplungskomponente kann man Nitroaniline der Formel V

$$R^1$$
 $H_2N$ 
 $NO_2$ 
 $(V)$ ,

5

in der  $R^1$  die obengenannte Bedeutung hat, als Diazokomponente auf bekannte Weise kuppeln und anschließend zwei entstandene Nitromonoazofarbstoffe durch Reduktion über eine Azoxybrücke zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen verknüpfen.

10

Als Reduktionsmittel werden vorzugsweise reduzierende Zucker, z.B. D-Glucose, in wässriger alkalischer Lösung verwendet. Die Lösung kann beispielsweise mittels eines Alkalimetallhydroxyds wie Natriumhydroxyd oder Lithiumhydroxyd alkalisch gemacht wer-

- 15 den. Solche Reduktionen sind allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-43 792 beschrieben. Darüberhinaus ist auch eine Reduktion mit üblichen Reduktionsmitteln wie Aldehyde z.B. Formaldehyd oder Hydrazinhydrat möglich.
- 20 Geeignete Aminohydroxynaphthalinsulfonsäuren II sind beispielsweise 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,
  - 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,
  - 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,
  - 4-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und besonders bevorzugt
- 25 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure.

Als Anhydride III seien beispielhaft

-Phthalsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, 3-Methyl-,

- 30 4-Methyl-, 3,6-Dimethyl-, 4-tert.-Butyl-, 3,4,5,6-Tetramethyl-,
  3-o-Tolyl-, 3,6-Diphenyl-, 3-Hydroxy-, 4-Carboxy-, 3-Amino-,
  3-Nitro-, 4-Nitro-4-(2,4-dichlorphenyl)carbamoyl-,
  4-(3,4-Dichlorphenyl)carbamoyl-, 4-(2-Methoxy-5-chlor-phenyl)carbamoyl-, 4-(3-Nitrophenyl)carbamoyl-,
- 35 4-(2-Methoxy-4-nitrophenyl)carbamoyl-, 4-(2-Methoxy-5-nitrophenyl)carbamoyl-, 4-(4-Acetamidophenyl)carbamoyl-, 4-(2-Ethoxy-phenyl)carbamoyl-, 4-Naphthylcarbamoyl-, 4-Benzylcarbamoyl-, 3-Fluor-, 4-Fluor-, 3,4,5,6-Tetrafluor-, 3,6-Difluor-, 3,4-Difluor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 3,6-Dichlor-, 4,5-Dichlor-,
- 40 3,4,5,6-Tetrachlor-, 4-Brom-, 3,4,5,6-Tetrabrom-, 3,4,5,6-Tetraiod- und 3-(4-Brom)phenylphthalsäureanhydrid,
  - -Isatosäureanhydride wie Isatosäureanhydrid, 6-Methyl-,
  - 6-Hydroxy-, 5-Hydroxy-, 4-Carboxy-, 4-Nitro-, 5-Nitro-, 5-Amino-,
- 45 6-Fluor-, 5-Chlor-, 6-Chlor-, 3,5-Dichlor-, 5-Brom-, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Benzyl-, N-Allyl-, N-Methyl-5-nitro-, N-Methyl-5-

chlor-, N-Methyl-6-chlor- und N-Methoxycarbamoylmethylisatosäureanhydrid sowie

-Naphthalin-1,2-dicarbonsäure- und Naphthalin-2,3-dicarbonsäure- 5 anhydrid genannt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Cu-Komplexfarbstoffe und ihre Mischungen, die erhältlich sind, indem man Farbstoffe I mit mindestens 0,1 Moläquivalent eines kupferabgebenden Mittels 10 umsetzt. Bevorzugt setzt man 0,1 - 2 Mol eines kupferabgebenden Mittels pro Mol Farbstoff ein. Mengen oberhalb 2 Moläquivalent sind möglich, haben jedoch keinen Einfluß auf das Produkt. Bei nicht vollständiger Bildung der 2:1-Komplexe, also bei < 2 Moläquivalenten der kupferabgebenden Mittel erhält man Mischungen 15 der unkomplexierten, 1-fach Cu-komplexierten und 2-fach Cu-komplexierten Farbstoffe.

Die Cu-Komplexfarbstoffe gehorchen der allgemeinen Formel VI in Form der freien Säure

20

25 
$$R^2$$
 $NH$ 
 $N=N$ 
 $N=$ 

in der mindestens einer der Reste  $M^1$  und  $M^2$  für Kupfer(II) und der andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff und Methyl steht und n,  $R^2$  und A die obengenannte Bedeutung haben. Wenn  $M^1$  oder  $M^2$  für 35 Wasserstoff und Methyl stehen, bildet der Methylrest die Methoxygruppe des Phenylrings und der Wasserstoff die Hydroxylgruppe des Naphthalingerüsts.

Cu-Komplexfarbstoffe die durch Umsetzung mit 0,5 - 1,7 Mol, ins-40 besondere 0,5 - 1,5 Mol, kupferabgebenden Mittels pro Mol Farbstoff erhalten werden, werden bevorzugt.

Als kupferabgebendes Mittel kann man Salze verwenden, welche das Kupfer als Kation enthalten, z.B. Kupfersulfat, Kupferchlorid doder Kupferacetat. In manchen Fällen ist die Verwendung komplexer Kupferverbindungen von Vorteil, z.B. in Form von Kupfer-Ammin-Komplexen, wie Kupfertetramminsulfate aus Kupfersulfat und Ammo-

35

45

niak, Pyridin oder Monoethanolamin, oder in Form von Verbindungen, welche das Kupfer komplex gebunden enthalten, z.B. komplexer Kupferverbindungen der Alkalisalze aliphatischer Aminocarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren, wie des Glykokolls, der Milchsäure und vor allem der Weinsäure, wie Natriumkupfertartrat.

Die Behandlung mit dem kupferabgebenden Mittel erfolgt in wässrigem oder organisch-wässrigem Medium, z.B. bei Raumtemperatur, falls leicht metallisierbare Ausgangsverbindungen vorliegen oder durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen 50 und 120°C im offenen Gefäß, z.B. unter Rückflusskühlung oder gegebenenfalls im geschlossenen Gefäß unter Druck, wobei die pH-Verhältnisse durch die Art des gewählten Metallisierungsverfahrens gegeben sind.

15 Sofern erwünscht können bei der Metallisierung auch Lösungsmittel, wie z.B. Alkohol, Dimethylformamid, usw. zugesetzt werden.

Bevorzugt werden Farbstoffe der allgemeinen Formel VII in Form 20 der freien Säure

25 
$$C=O$$

$$NH OH$$

$$N=N$$

$$SO_3H$$

$$OH NH (VII),$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

in  $\operatorname{der}\ R^1$ ,  $R^2$  und A die obengenannte Bedeutung haben und deren Cu-Komplexe.

Weiterhin werden Farbstoffe I bevorzugt, in denen die Reste  $\mathbb{R}^1$  Methoxy bedeuten und die hieraus erhältlichen Cu-Komplexe.

Ferner werden Farbstoffe I und deren Cu-Komplexe bevorzugt, in 40 denen die Phenylringe A unsubstituiert, also lediglich den Rest  $R^2$  tragen oder mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sind.

Es werden Farbstoffe I und VII und deren Cu-Komplexe bevorzugt in denen die Reste  $\mathbb{R}^2$  Carboxyl bedeuten.

Vor allem werden Farbstoffe I und VII bevorzugt, in denen  $R^1$  Methoxy,  $R^2$  Carboxy bedeuten und die Phenylringe A  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl als weitere Substituenten tragen oder bevorzugt unsubstituiert sind. Insbesondere werde die hieraus erhältlichen Cu-Komplexe bevorzugt.

Insbesondere werden die Cu-Komplexmischung der bevorzugten Farbstoffe bevorzugt, die durch Umsetzung mit 0,1-2, insbesondere 0,5-1,7 Moläquivalente eines Kupfer abgebenden Mittels erhalten 10 werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegnden Erfindung sind Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel VIII in Form der freien Säure

in der X Wasserstoff oder einen Rest der Formel

30 bedeutet, und  $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$  und A die obengenannte Bedeutung haben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Cu-Komplexfarbstoffe der allgemeinen Formel IX in Form der freien Säure 35

45 M1, M2 und X jeweils die oben genannte Bedeutung besitzen.

Bevorzugt sind Azoxyfarbstoffe der Formel VIII in Form der freien Säure, in der X Wasserstoff bedeutet.

Weiterhin bevorzugt sind Cu-Komplexfarbstoffe der Formel IX in 5 Form der freien Säure, in der X Wasserstoff bedeutet.

Die Azoxyfarbstoffe der Formel VIII werden, wie vorne für die Azoxyfarbstoffe der Formel I beschrieben, erhalten. Die teilweise oder vollständige Abspaltung des Rests

10

$$- co A$$

15

(Entacylierung) kann nach der Reduktion der Nitromonoazofarbstoffe zu Azoxyverbindung durch Steuerung des pH-Wertes erfolgen. Beim Arbeiten in wässriger Lösung bei einem pH-Wert unterhalb von 9 erfolgt praktisch die vollständige Entacylierung zu den Azoxy-20 farbstoffen der Formel VIII (X = Wasserstoff).

Der Farbstoff der Formel X

25 
$$H_3C \longrightarrow O \longrightarrow CH_3$$
  $O \longrightarrow CH_3$   $O \longrightarrow CH_3$ 

ist formal aus der EP-A-648 814 bekannt. Er ist dort in Beispiel 3 beschrieben. Es hat sich jedoch beim Nacharbeiten dieses Bei-35 spiels gezeigt, daß man anstelle des oben genannten Farbstoffs X den Monoazofarbstoff der Formel XI

40 
$$H_{2}N \longrightarrow N=N$$

$$HO_{3}S \longrightarrow SO_{3}H$$

$$(XI),$$

45 erhält.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexfarbstoffe können für sich alleine, in Gemischen untereinander und mit den Azoxyfarbstoffen I und VIII und zusammen mit anderen kationischen oder anionischen Verbindungen in Form ihrer Lösungen oder in Form von Pultvern oder Granulaten angewendet werden.

Bei der Herstellung von Farbstoffpräparationen, enthaltend die neuen Farbstoffe der Formel I, VII, VIII und/oder IX ist der Zusatz von Polymeren, wie Polyvinylaminen, Polyvinylamiden, Polyvi-

- 10 nylacetaten, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen oder Copolymeren der jeweiligen Monomeren hervorzuheben. Desgleichen können Oligomere des Ethylenimins, Ethylenoxids oder Propylenoxids oder Derivate dieser Oligomeren zur Anwendung kommen. Weitere bevorzugte Zusatzstoffe sind Glykole wie 1,2-Glykol,
- 15 1,2-Propandiol, 2,3-Butylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Ethyltetraglycol, Dipropylenglycol, Ethylenglycol-mono-propylether, Methyldiglycol, Triethylenglycol-mono-butylether, Triethylenglycol-mono-propylether, Diethylenglycolmonoethylether, Diethylenglycoldibutylether und besonders bevorzugt Harnstoff.

Sie eignen sich vorteilhaft zum Färben oder Bedrucken von polymeren Material, insbesondere von Papierstoffen wie Papier und Karton, aber auch von Cellulose, Baumwolle, Leder, Bastfasern, Hanf, Flachs, Sisal, Jute, Kokos, Stroh oder anionisch modifizierten

25 Fasern sowie in Aufzeichnungsflüssigkeiten wie Tinten insbesondere für Ink-Jet oder Druckfarben.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können vorzugsweise bei der Herstellung von in der Masse gefärbtem, geleimten und ungeleimtem 30 Papier verwendet werden. Sie können ebenfalls zum Färben von Papier nach dem Tauchverfahren angewendet werden.

Das Färben von Papier, Leder oder Cellulose erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Die erfindungsgemäßen Cu-Komplexfarbstoffe färben in unterschiedlichen klaren Blautönen. Sie zeigen auf Papier ein sehr gutes Aufziehverhalten. Die neuen Farbstoffe oder ihre Präparationen färben das Abwasser bei der Papierherstellung praktisch gar nicht doder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren nicht, wenn sie

40 oder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren nicht, wenn sie auf Papier gefärbt sind und sind weitgehend pH-unempfindlich. Die Färbungen auf Papier zeichnen sich durch eine gute Lichtechtheit aus. Nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton.

WO 00/55259 PCT/EP00/01636

10

Die gefärbten Papiere, die eine gute Bleichbarkeit aufweisen, sind naßecht, nicht nur gegen Wasser, sondern ebenfalls gegen Milch, Seifenwasser, Natriumchloridlösungen, Fruchtsäfte oder gesüßtem Mineralwasser und wegen ihrer guten Alkoholechtheit auch 5 gegen alkoholische Getränke beständig.

Mit den neuen Farbstoffen kann man auch Polyacrylnitriltextilien oder durch anionische Gruppen modifizierte Polyamid- oder Polyestertextilien färben, foulardieren oder bedrucken.

10

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Herstellung der Kupplungskomponenten

#### 15 Beispiel 1

In 250 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7-8

20 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 19,3 g Phthalsäureanhydrid, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit von 3 h zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Umsetzung der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der 25 Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wurde für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

### Beispiel 2

30

In 300 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natriumcarbonatlösung wurde ein pH-Wert von 6-8 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-30°C die Zugabe

- 35 von 18 g Isatosäureanhydrid zugegeben, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natriumcarbonatlösung der pH-Wert auch während der Nachrührzeit über Nacht zwischen 6 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Reaktion der 1-Amino-8-hydroxynaphtha
  - lin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromato-
- **40** graphie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wird für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

Beispiel 3

In 200 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch 5 Zugabe von 25 gew.-%iger Kalilauge wurde ein pH-Wert von 7-9 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 26,5 g 4-tert.-Butylphthalsäureanhydrid, wobei mit Hilfe von 25 gew.-%iger Kalilauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit von 4 h zwischen 7 und 9 gehalten wurde. Die vollständige Reak-10 tion der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wird für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

### 15 Beispiel 4

In 250 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7-8 20 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 30,9 g Isatosäureanhydid-N-essigsäuremethylester, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit von 3 h zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Reaktion der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure 25 wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wurde für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

### Beispiel 5

30

In 300 g Wasser wurden 23,9 g 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7-8 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 20,8 g Phthalsäureanhydrid, wo-35 bei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit über Nacht zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Reaktion der 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente 40 wurde für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

Analog den Beispielen 1-5 lassen sich ausgehend von 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure; 3-Amino-8-hydroxynaphtha-45 lin-6-sulfonsäure und 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure die in der Tabelle 1 genannten Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel Va, Vb und Vc herstellen.

Tabelle 1:

5

10 OH OH OH OH OH OH NH R

$$HO_3S$$
 $HO_3S$ 
 $HO_3S$ 

15

	Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetzt <del>e</del> s Anhydrid	—- R
20	6	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	Phthalsäure- anhydrid	СООН
25	7	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	4-tertiär-Butyl- phthalsäure- anhydrid	COOH + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
30	8	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	4-tertiär-Butyl- phthalsäure- anhydrid	COOH COOH + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
35	9	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3,6-Dimethyl- phthalsäure- anhydrid	H <sub>3</sub> C COOH
40	10	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	3,6-Dimethyl- phthalsäure- anhydrid	H <sub>3</sub> C COOH

,,,			13	
	Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	— R
5	11	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	3,6-Dimethyl- phthalsäure- anhydrid	H <sub>3</sub> C COOH COOH
10	12	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3-Methyl-phthal- säureanhydrid	СООН — СООН — СООН
15	13	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	4-Methyl-phthal- säureanhydrid	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>
20	14	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3,4,5,6-Tetra- methyl-phthal- säureanhydrid	COOH  CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> COOH
25	15	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	Naphthalin-2,3-di-carbonsäure-anhydrid	
30	16	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	di-carbonsäure-	
3!	5 17	1-Amino-8-hy droxynaphtha lin-4,6-di- sulfonsäure	- Naphthalin-2,3- di-carbonsäure- anhydrid	СООН
	18	1-Amino-8-hy droxynaphtha lin-3,6-di- sulfonsäure	Naphthalin-1,2 di-carbonsäure anhydrid	- COOH + COOH
4	15			

	Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	— R
5	19	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3-Hydroxy- phthalsäure- anhydrid	COOH + HO
10	20	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	4-Carboxy- phthalsäure- anhydrid	СООН СООН
15	21	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3-Amino-phthal- säureanhydrid	COOH
20	22	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	4-Nitro-phthal- säureanhydrid	+ + NO <sub>2</sub>
25	23	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3-Chlor- phthalsäure- anhydrid	COOH COOH
30	24	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	4-Bromphthal- säureanhydrid	COOH + Br
35	25	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	Isatosäure- anhydrid	NH <sub>2</sub>
40	26	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	Isatosäure- anhydrid	NH <sub>2</sub>
45	27	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	Isatosäure- anhydrid-N- essigsäure- methylester	HN O CH <sub>3</sub>

	15								
	Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	— R					
5	28	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	Isatosäure- anhydrid-N- essigsäure- methylester	HN CH <sub>3</sub>					
10	29	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	N-Ethylisato- säureanhydrid	HN C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>					
15	30	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	N-Benzylisato- säureanhydrid	CH <sub>2</sub> NH					
20	31	1-Amino-8-hy-droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	6-Methylisato- säureanhydrid	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>					
25	32	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	6-Hydroxyisato- säureanhydrid	HO NH <sub>2</sub>					
30	33	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	4-Carboxyisato- säureanhydrid	соон					

Herstellung der erfindungsgemäßen Azoxyfarbstoffe

### 35 Beispiel 34

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 Gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von

- 40 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der nach Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde
- 45 der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 100 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 40-45 °C wurden unter Rühren langsam 47 g einer 25 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach

beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 130 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max} = 592$  nm).

5

Beispiel 35

und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 10 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der nach Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch 15 gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 20 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 90 °C wurden unter Rühren langsam 135 g einer 10 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zu-20 gabe von 80 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt

Beispiel 36

isoliert.

- 25 16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte
  30 Diazokomponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 100 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 60 °C wurden unter Rühren
  35 langsam 44 g einer 25 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 130 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration
- 40 Beispiel 37

isoliert.

- 18,2 g 5-Nitro-anthranilsäure wurden in 290 g Wasser vorgelegt und mit 40 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 Gew.-%igen Natriumnitrit innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritübergebuß durch zuse
- 45 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente

innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 200 ml 10 Gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurde die Suspension mit 40 G 50 Gew.-%ige Natronlauge versetzt. Bei 50 °C wurden unter Rühren langsam 45 ml einer 10 Gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in blauen Nuancen ( $\lambda_{max}$  = 556 nm).

10

### Beispiel 38

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 15 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die Diazokomponente mit Natriumacetat auf pH 3-4 abgestumpft. Anschließend wurde die in Beispiel 2 hergestellte Kupplungskomponente innerhalb von 20 Mi-20 nuten bei 15-20°C eingetragen und der pH mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 4-5 gestellt. Der Monoazofarbstoff wurde durch Filtration isoliert. Der feuchte Preßkuchen wurde in 1000 g Wasser eingetragen und mit 100 g 50 gew.-%ige Natronlauge versetzt. Bei 60 °C wurden unter Rühren langsam 45 ml einer 25 gew.-%igen Glucose-25 lösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 150 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in rotstichig blauen Nuancen (  $\lambda_{max} = 544$  nm).

### 30 Beispiel 39

- 16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitrit innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zu-
- 35 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der in Beispiel 3 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe 10 Gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalt
- 40 ten. Nach beendeter Kupplung wurden 15 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 65 °C wurden unter Rühren langsam 115 ml einer 15 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farb-
- 45 stoff färbt Papier in blauen Nuancen (  $\lambda_{max}$  = 590 nm).

Beispiel 40

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt
und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei
5 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von
30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch
Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte
Diazokomponente zu der in Beispiel 5 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch
10 gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde
der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 25 g 50
gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 60 °C wurden unter Rühren
langsam 130 g einer 10 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach
beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zu15 gabe von 130 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration
isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen
Nuance (λmax = 584 nm).

Analog der Beispiele 34 - 40 lassen sich die in der Tabelle 2

20 genannten Farbstoffe der allgemeinen Formel Ia, Ib und Ic herstellen. Die Wahl der optimalen Reduktionsbedingungen wird auf die Art der einzusetzenden Nitroazoverbindung abgestellt und ist durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Zugabe von Salzsäure isoliert werden oder aus der Reaktionssuspension auf Papier ausgefärbt werden.

30

35

40

Tabelle 2:

Bsp.	Diazo-	plungs- kompo-	Formel	R <sup>1</sup>	-R
41	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 5	Ib	СООН	
42	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 6	Ic	осн <sub>3</sub>	COOH
43	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 6	Ic	СООН	СООН
44	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 3	Ia	COOH	COOH + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
	41	Bsp. Diazo- komponente  41 5-Nitro- anthranil- säure  42 2-Methoxy- 4-nitro- anilin  43 5-Nitro- anthranil- säure  44 5-Nitro- anthranil-	A1 5-Nitro- anthranil- säure Bsp. 5  42 2-Methoxy- 4-nitro- anilin Bsp. 6  43 5-Nitro- anthranil- säure Bsp. 6  44 5-Nitro- anthranil- anthranil-	Bsp. Diazo-kompo-kompo-nente aus  41 5-Nitro-anthranil-säure  Bsp. 5 Ib  42 2-Methoxy-4-nitro-anilin  Bsp. 6 Ic  43 5-Nitro-anthranil-säure  Bsp. 6 Ic  Bsp. 6 Ic  Bsp. 6 Ic  Bsp. 6 Ic	Bsp. Diazo-kompo-nente kompo-nente aus  1 5-Nitro-anthranil-säure  Bsp. 5 Ib COOH  2-Methoxy-4-nitro-anilin  Bsp. 6 Ic COOH  3 5-Nitro-anthranil-säure  Bsp. 6 Ic COOH  Bsp. 6 Ic COOH  3 5-Nitro-anthranil-säure  Bsp. 6 Ic COOH

5	Bsp.	Diazo- komponente	Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	R:	- R
J	45	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 7	άΙ	OCH <sub>3</sub>	COOH COOH
10						H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
15	46	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 7	Ib	СООН	COOH + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
20	47	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 8	Ic	OCH <sub>3</sub>	COOH + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
30	48	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 8	Ic	СООН	COOH + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
35	49	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 9	Ia	OCH3	COOH CH <sub>3</sub>
40	50	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 9	Ia	СООН	СООН СН3
45	51	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 10	Ib	OCH <sub>3</sub>	COOH CH <sub>3</sub>

			•	21		
	Bsp.	Diazo-	Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	R <sup>1</sup>	-R
10	52	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 11	Ic	OCH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C COOH
	53	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 12	Ia	OCH <sub>3</sub>	COOH COOH
15	54	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 12	Ia	соон	COOH COOH COOH COOH
20	55	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 13	3 Ia	OCH <sub>3</sub>	COOH + CH <sub>3</sub>
25	56	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 1	4 Ia	OCH <sub>3</sub>	COOH CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
30	57	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 1	5 Ia	OCH <sub>3</sub>	СООН
40	58	5-Nitro- anthranil säure	Bsp. 1	L5 Ia	СООН	
45	59	2-Methoxy 4-nitro- anilin	- Bsp.	16 Ib	осн <sub>з</sub>	СООН

				22		
5	Bsp.	Diazo- komponente	Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	ŖΊ	- R
	60	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 17	Ic	осн <sub>3</sub>	COOH
10	1		1			
15	61	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 18	Ia	OCH <sub>3</sub>	СООН + +
20	62	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 19	Ia	OCH <sub>3</sub>	COOH
	63	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 20	Ia	OCH <sub>3</sub>	СООН СООН +
25	ļ					СООН
	64	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 21	Ia	OCH₃	COOH COOH H <sub>2</sub> N
30	65	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 22	Ia	OCH <sub>3</sub>	COOH + NO <sub>2</sub>
35	66	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 23	Ia	OCH <sub>3</sub>	COOH COOH
40	67	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 24	Ia	OCH <sub>3</sub>	+ + Br
45	68	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 2	Ia	СООН	NH <sub>2</sub>

WC	00/5525			23		
	Bsp.		Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	R <sup>1</sup>	-R
5	69	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 25	Ib	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
10	70	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 25	Ib	СООН	NH <sub>2</sub>
15	71	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 26	Ic	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
20	72	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 20	5 IC	СООН	NH <sub>2</sub>
25	73	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 4	Ia	OCH <sub>3</sub>	HN CH <sub>3</sub>
30	74	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 4	Ia	COOH	HN CH <sub>3</sub>
35	75	2-Methoxy 4-nitro- anilin	- Bsp.	27 Ib	OCH <sub>3</sub>	HN O CH <sub>3</sub>
4	75	2-Methoxy 4-nitro- anilin	Bsp.	28 IC	OCH:	"
4	5	2-Methoxy 4-nitro- anilin	y- Bsp.	29 Ia	ОСН	HN C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

35

				23		
5	Bsp.	Diazo- komponente	Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	R1	- R
	78	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 29	Ιa	СООН	HN C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	79	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 30	Ia	OCH <sub>3</sub>	HN
15						
20	80	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 31	Ia	осн3	NH <sub>2</sub>
25	81	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 32	Ia	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
	82	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 33	Ia	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
30						

Synthese der erfindungsgemäßen Kupferkomplexe

Die Darstellung der Kupferkomplexe erfolgt nach im Prinzip bekannten Verfahren:

Die entalkylierende Kupferung von o-Hydroxy-o'-methoxy-Azofarbstoffen erfordert im ammoniakalischem Medium im allgemeinen 6-12 stündiges Erhitzen auf 80-90°C. Ammoniak kann dabei ganz oder teilweise durch organische stickstoffhaltige Basen ersetzt wer-40 den. Die Kupferung kann ausgehend von den isolierten Farbstoffen durchgeführt werden oder sich direkt an die Reduktion anschließen, wobei die kupferfreien Farbstoffe nicht zwischenisoliert

werden. Wurde der kupferfreie Farbstoff isoliert ist sowohl der Einsatz des feuchten Preßkuchens als auch die Umsetzung des ge-45 trockneten Farbstoffs möglich. Das Verhältnis von kupferfreiem Farbstoff zu einfach gekupfertem Farbstoff zu zweifach gekupfertem Farbstoff hängt von der angebotenen Kupfersalzmenge ab. Die so hergestellten Farbstoffe wurden zum Teil durch Zugabe von Salzsäure gefällt und zum Teil direkt aus der Reaktionslösung auf Papier ausgefärbt. Die Farbstoffe können mit Hilfe üblicher Methoden in Form ihrer Salze (z.B. Li, Na, K; (gegebenenfalls substituiertes) Ammonium) als stabile Flüssigeinstellungen gewonnen werden.

Beispiel 83

- 10 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 0,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 15 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 598 nm).

Beispiel 84

- 20 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 1,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 25 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 600 nm).

Beispiel 85

- 30 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 1,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 35 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 602 nm).

Beispiel 86

- 40 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 Gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 45 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 606 nm).

Beispiel 87

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 5 2,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max}$  = 610 nm).

10

Beispiel 88

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 15 3,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch.  $\mathcal V$ h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max}$  = 614 nm).

20

Beispiel 89

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 25 3,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max}$  = 618 nm).

30

Beispiel 90

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 35 4,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max}$  = 618 nm).

40

Beispiel 91

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 45 4,5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-

rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max} = 624 \text{ nm}$ ).

Beispiel 92

5

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 Gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Da-10 nach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max} = 626 \text{ nm}$ ).

Beispiel 93

15

In üblicher Weise werden die in Beispiel 34, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91 und 92 hergestellten Farbstoffe auf verschiedenen Papierstoffmodellen in einer Massefärbung auf 1/6 Richtyptiefe ausgefärbt. Dabei zeigt sich, daß der Farbton der Farbstoffe in 20 dieser Reihenfolge grüner wird und die Lichtechtheit zunimmt.

Beispiel 94

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 34 hergestellten 25 Farbstoffs wurde mit 170 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschlie-Bend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer 30 blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 602 nm).

Beispiel 95

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 34 hergestellten 35 Farbstoffs wurde mit 170 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 5,2 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschlie-Bend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer 40 blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 608 nm).

Beispiel 96

3/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wur-45 den in 750 g Wasser aufgeschlämmt, mit 16,5 g Diethanolamin und 7,8 g Kupferacetat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das

Reaktionsgemisch 8 h bei 80°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max}$  = 614 nm).

### 5 Beispiel 97

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 155 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,6 g Kupferacetat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 80°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max}$  = 612 nm).

#### 15 Beispiel 98

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 39 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max} = 620$  nm).

Beispiel 99

25 1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 39 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 18 g 25 %igem Ammoniak und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{\text{max}}$  = 604 nm).

Beispiel 100

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 40 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanol- 35 amin und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max}$  = 588 nm).

Beispiel 101

40

30

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 40 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 18 g 25 %igem Ammoniak und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max} = 586$  nm).

Beispiel 102

2/5 des isolierten nach Beispiel 38 hergestellten Farbstoffs wurden in 365 g Wasser aufgeschlämmt, mit 11 g Diethanolamin und 10

5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance.

Die Hälfte des Ansatzes wurde als Reaktionssuspension abgefüllt. (  $\lambda_{max}$  = 564 nm).

10 Die andere Hälfte des Ansatzes wurde mit 25 g Salzsäure (konz.) versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abfiltriert, mit Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend bei 50-60°C im Vakuum getrocknet. ( $\lambda_{max}=546$  nm).

### 15 Beispiel 103

2/5 des isolierten nach Beispiel 38 hergestellten Farbstoffs wurden in 365 g Wasser aufgeschlämmt, mit 36 g 25 %igem Ammoniak und 10 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde

20 das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance.

Die Hälfte des Ansatzes wurde als Reaktionssuspension abgefüllt. (  $\lambda_{max}$  = 564 nm).

Die andere Hälfte des Ansatzes wurde mit 25 g Salzsäure (konz.) 25 versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abfiltriert, mit Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend bei 50-60°C im Vakuum getrocknet. ( $\lambda_{max}$  = 546 nm).

Analog den Beispielen 83 - 103 lassen sich ausgehend von den Azo30 xyfarbstoffen der Beispiele 41-82 je nach den in Tabelle 3 aufgeführten Bedingungen Farbstoffmischungen aus dem unkomplexierten,
lfach kupferkomplexierten und 2fach kupferkomplexierten Azoxyfarbstoff erhalten, die Papier gleichmäßig anfärben und gute
Echtheiten aufweisen. Die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen
(pH, Temperatur, Reaktionszeit) wird auf die Art des einzusetzenden Farbstoffs abgestellt und ist durch Vorversuche leicht
zu ermitteln. Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Zugabe
von Säure isoliert werden oder aus der Reaktionssuspension auf
Papier ausgefärbt werden.

### Tabelle 3:

40

			mol Cu-Salz pro mol Farbstoff
	Beispiel	MAUNYLULU	moi cu-saiz pio moi cu-
	104	Beispiel 42	1
45		Beispiel 42	2
45		Beispiel 45	1
		Beispiel 45	1,5
	10,		

Beispiel

80

			30
	108	Beispiel 45	2
	109	Beispiel 47	2
	110	Beispiel 49	2
	111	Beispiel 51	2
5	112	Beispiel 52	2
_	113	Beispiel 53	2
	114	Beispiel 55	2
	115	Beispiel 56	2
	116	Beispiel 57	2
	117	Beispiel 59	2
10	118	Beispiel 61	2
	119	Beispiel 62	2
	120	Beispiel 66	2
	121	Beispiel 69	
	122	Beispiel 69	2
15	123	Beispiel 71	2
	124	Beispiel 73	-
	125	Beispiel 73	2
	126	Beispiel 75	2
	127	Beispiel 77	2

2 0

Die Kupferkomplexe von wasserlöslichen o-Hydroxy-o'-carboxy-Azofarbstoffen bilden sich unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur im schwach sauren oder ammoniakalischen pH-Bereich. Aus Löslichkeitsgründen wendet man bei der technischen Herstellung er-25 höhte Temperaturen an. Metallisiert man im sauren Bereich, so puffert man die freiwerdende Mineralsäure mit Natriumacetat ab. Auch bei diese Substanzklasse kann die Kupferung ausgehend von den isolierten Farbstoffen durchgeführt werden oder sich direkt an die Reduktion anschließen, wobei die kupferfreien Farbstoffe 30 nicht zwischenisoliert werden. Wurde der kupferfreie Farbstoff isoliert ist sowohl der Einsatz des feuchten Preßkuchens als auch die Umsetzung des getrockneten Farbstoffs möglich. Das Verhältnis von kupferfreiem Farbstoff zu einfach gekupfertem Farbstoff zu zweifach gekupfertem Farbstoff hängt von der angebotenen Kupfer-35 salzmenge ab. Die so hergestellten Farbstoffe wurden zum Teil durch Zugabe von Salzsäure gefällt und zum Teil direkt aus der Reaktionslösung auf Papier ausgefärbt. Die Farbstoffe können mit Hilfe üblicher Methoden in Form ihrer Salze (z.B. Li, Na, K; (gegebenenfalls substituiertes) Ammonium) als stabile Flüssigein-40 stellungen gewonnen werden.

Beispiel 129

128

20

1/5 des isolierten nach Beispiel 37 hergestellten Farbstoffs
45 wurde in 150 g Wasser aufgeschlämmt mit 10 g Diethanolamin und
mit 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend
wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 10 gestellt.

Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 90°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance (  $\lambda_{max} = 574$  nm).

### 5 Beispiel 130

1/5 des isolierten nach Beispiel 37 hergestellten Farbstoffs wurde in 150 g Wasser aufgeschlämmt, mit 4,5 g 25 % igem Ammoniak und mit 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend 10 wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 9,5 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 90°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max} = 576$  nm).

### 15 Beispiel 131

1/5 des isolierten nach Beispiel 37 hergestellten Farbstoffs wurde in 150 g Wasser aufgeschlämmt und mit 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 4 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 90°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max} = 602$  nm).

Analog den Beispielen 129 - 131 lassen sich ausgehend von den 25 Azoxyfarbstoffen der Beispiele 41-82 je nach den in Tabelle 4 aufgeführten Bedingungen Farbstoffmischungen aus dem unkomple-xierten, 1fach kupferkomplexierten und 2fach kupferkomplexierten Azoxyfarbstoff erhalten, die Papier gleichmäßig anfärben und gute Echtheiten aufweisen. Die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur, Reaktionszeit) wird auf die Art des einzusetzenden Farbstoffs abgestellt und ist durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Zugabe von Säure isoliert werden oder aus der Reaktionssuspension auf Papier ausgefärbt werden.

Tabelle 4:

35

	Beispiel	Azoxyfarbstoff	mol Cu-Salz pro mol Farbstoff
40	132	Beispiel 37	1
	133	Beispiel 41	1
ŁU	134	Beispiel 41	2
	135	Beispiel 43	1
	136	Beispiel 43	2
45	137	Beispiel 44	2
	138	Beispiel 46	2
	139	Beispiel 48	2
	140	Beispiel 50	2
	141	Beispiel 54	2

	142	Beispiel 58	2
	143	Beispiel 68	1
	144	Beispiel 68	1,5
	145	Beispiel 68	2
5	146	Beispiel 70	2
_	147	Beispiel 72	2
	148	Beispiel 74	2
	149	Beispiel 78	2

### 10 Beispiel 150

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0 - 10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb 15 von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsaure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15 - 20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natron-20 lauge wurde der pH bei 8 - 9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 75 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 40 - 45°C wurden unter Rühren langsam 47,5 g einer 25 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 79 g Salzsäure (konz.) auf pH 5 25 gestellt und 6 h bei 60°C gerührt. Anschließend wurde durch Zugabe von 19 g Salzsäure (konz.) ein pH von 2,2 eingestellt und der Farbstoff nach Abkühlen der Suspension durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff der Formel

30 OH 
$$H_3C$$
 OCH  $N=N$   $N=N$ 

färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max.}$  = 596 nm).

Beispiel 151

40

1/5 des isolierten nach Beispiel 150 hergestellten Farbstoffs wurde in 155 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 - 9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH

gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max.}$  = 606 nm).

Beispiel 152

5

1/5 des isolierten nach Beispiel 150 hergestellten Farbstoffs wurde in 155 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 3,25 g Kupfer(II) -sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew. -%iger Natronlauge auf 8,5 - 9 gestellt.

10 Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max.}$  = 618 nm).

Beispiel 153

15

2/5 des isolierten nach Beispiel 150 hergestellten Farbstoffs wurde in 310 g Wasser aufgeschlämmt, mit 11 g Diethanolamin und 8,5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 - 9 gestellt.

20 Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ( $\lambda_{max.}$  = 626 nm).

Beispiel 154

25

- 16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 150 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Dia-
- 30 Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 30 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei ca. 9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 40 g
- 35 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 50-55°C wurden 12,3 g Glucose portionsweise zugegeben. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde durch Zugabe von 33 g Salzsäure (konz.) der pH auf 8 eingestellt und die Reaktionsmischung 2 h bei 90°C gerührt. Danach war die Amidspaltung beendet. Nach Abkühlen auf Raumtempera-
- 40 tur wurde der pH durch Zugabe von 5 g 50 gew.-%ige Natronlauge der pH auf 8 gestellt und der Farbstoff durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance. ( $\lambda_{max}$  = 598 nm)

Beispiel 155

1/5 des isolierten nach Beispiel 154 hergestellten Farbstoffs wurde in 110 g Wasser aufgeschlämmt und mit 3,7 g Ethanolamin 5 versetzt. Bei 50°C wurden 2,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat, die in 25 g Wasser gelöst waren, zugegeben und die Reaktionsmischung 7 h bei 90°C bei pH 8,5-9,5 gerührt. Die so erhaltene Farbstoffmischung färbt Papier in einer blauen Nuance. ( $\lambda_{max}$  = 606 nm)

### 10 Beispiel 156

1/5 des isolierten nach Beispiel 154 hergestellten Farbstoffs wurde in 97 g Wasser unter Zugabe von 13 g Harnstoff aufgeschlämmt und mit 3,7 g Ethanolamin versetzt. Bei 50°C wurden 2,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat, die in 25 g Wasser gelöst waren, zugegeben und die Reaktionsmischung 7 h bei 90°C bei pH 8,5-9,5 gerührt. Die so erhaltene Farbstoffmischung färbt Papier in einer blauen Nuance. ( $\lambda_{max}$  = 608 nm)

### 20 Beispiel 157

1/5 des isolierten nach Beispiel 154 hergestellten Farbstoffs wurde in 110 g Wasser aufgeschlämmt und mit 3,7 g Ethanolamin versetzt. Bei 50°C wurden 2,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat, die in 25 g Wasser gelöst waren, zugegeben und die Reaktionsmi-

25 die in 25 g Wasser gelöst waren, zugegeben und die Reaktionsmischung 7 h bei 90°C bei pH 8,5-9,5 gerührt. Die so erhaltene Farbstoffmischung färbt Papier in einer blauen Nuance. ( $\lambda_{max}$  = 610 nm)

Beispiel 158

30

1/ 5 des isolierten nach Beispiel 154 hergestellten Farbstoffs wurde in 97 g Wasser unter Zugabe von 13 g Harnstoff aufgeschlämmt und mit 3,7 g Ethanolamin versetzt. Bei 50°C wurden 2,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat, die in 25 g Wasser gelöst waren,

35 zugegeben und die Reaktionsmischung 7 h bei 90°C bei pH 8,5-9,5 gerührt. Die so erhaltene Farbstoffmischung färbt Papier in einer blauen Nuance. ( $\lambda_{max}$  = 610 nm)

40

### Patentansprüche

Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Form der freien
 Säure

10 C=O 
$$\mathbb{R}^1$$
  $\mathbb{R}^2$   $\mathbb{R}^2$   $\mathbb{R}^1$   $\mathbb{R}^2$   $\mathbb{R$ 

in der

20 n 0 oder 1

R1 Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl

- 25 Carboxyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Allylamino, Benzylamino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und die
  Phenylringe A außerdem mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl, das mit
  Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl,
  Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N-Benzylcarbamoyl,
  unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,
  Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarbamoyl substituiert sein können oder benzanelliert sein
  können.
- Azoxyfarbstoffe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel VII in
   Form der freien Säure

in der  $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$  und A die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

- Azoxyfarbstoffe nach Anspruch 1 oder 2, in denen die Reste R<sup>1</sup>
   Methoxy bedeuten.
  - 4. Azoxyfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Phenylringe A unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sind.

10

30

35

- 5. Azoxyfarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Reste  $\mathbb{R}^2$  Carboxyl bedeuten.
- 6. Cu-Komplexfarbstoffe der allgemeinen Formel VI in Form derfreien Säure

in der mindestens einer der Reste  $M^1$  und  $M^2$  für Kupfer(II) und der andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff und Methyl steht und n,  $R^2$  und A die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, und deren Mischungen.

- 7. Cu-Komplexfarbstoffe und deren Mischungen erhältlich durch Umsetzung der Farbstoffe gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 mit mindestens 0,1 Moläquivalenten eines kupferabgebenden Mittels.
- Verfahren zur Herstellung von Cu-Komplexfarbstoffen, indem man einen Azoxyfarbstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 mit mindestens 0,1 Moläquivalenten eines kupferabgebenden Mittels umsetzt.
- 9. Verwendung eines oder mehrerer Azoxyfarbstoffe und/oder deren Cu-Komplexe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Substraten.

- 10. Natürliche oder synthetische Substrate, die mit einem oder mehreren Azoxyfarbstoffen und/oder deren Cu-Komplexe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 gefärbt oder bedruckt wurden.
- 5 11. Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel VIII in Form der freien Säure

10 
$$NH_2$$
 OH  $N=N$   $OH$   $N=N$   $OH$   $N=N$   $N$   $N=N$   $N=N$   $N$   $N=N$   $N$   $N$   $N$   $N$   $N$   $N$   $N$ 

15

in der X Wasserstoff oder einen Rest der Formel

R1 Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl

R<sup>2</sup> Carboxyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Allylamino, Benzylamino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und der
Phenylring A außerdem mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl, das mit
Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl,
Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N-Benzylcarbamoyl,
unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,
Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarbamoyl substituiert sein kann oder benzanelliert sein kann.

35 12. Cu-Komplexfarbstoffe der allgemeinen Formel IX in Form der freien Säure

40
$$NH_{2} \longrightarrow N=N \longrightarrow N=N \longrightarrow N=N \longrightarrow N=N \longrightarrow SO_{3}H$$

$$N=N \longrightarrow N=N \longrightarrow SO_{3}H \longrightarrow SO_{3}H$$

$$N=N \longrightarrow N=N \longrightarrow SO_{3}H \longrightarrow SO_{3}H$$

in der mindestens einer der Reste  $M^1$  und  $M^2$  für Kupfer(II) und der andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff und Methyl steht und X die in Anspruch 11 genannte Bedeutung hat, und deren Mischungen.

A. CLASSIFI IPC 7	CO9B43/10 CO9B45/28 CO9B43/	44	
According to	international Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC	
B. FIELDS S	SEARCHED And Advanced by classifica	tion symbols)	
IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classifical ${\tt C09B}$		
Documentation	on searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields sea	arched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data b	pase and, where practical, search terms used)	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	rolevant nassanes	Relevant to claim No.
Category 5	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	Televani passages	
X	US 2 203 196 A (W. HANHART)		11,12
Α	4 June 1940 (1940-06-04) example 3		1-10
х	EP 0 648 814 A (SUMITOMO CHEMIC LTD.) 19 April 1995 (1995-04-19	AL CO.,	11,12
Α	cited in the application page 18, line 20 -page 19, line 9,10	e 26; claims	1-10
X	CH 172 368 A (GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIE IN BASEL)	CHEMISCHE	11
A	17 December 1934 (1934-12-17) the whole document		1-10,12
A	EP 0 051 785 A (BAYER AG) 19 May 1982 (1982-05-19) claims; examples		1-12
	Claims, Examples		
Fu	inther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are lister	d in annex
° Special	categories of cited documents: ment defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the in or priority date and not in conflict will cited to understand the principle or t	
cons "E" earlie	sidered to be of particular relevance or document but published on or after the international or date	invention "X" document of particular relevance, the cannot be considered novel or cann involve an inventive step when the o	claimed invention
wnk	ment which may throw doubts on priority claim(s) or on is cited to establish the publication date of another tion or other special reason (as specified) ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document of particular relevance: the cannot be considered to involve an document is combined with one or ments, such combination being obv	e claimed invention inventive step when the more other such docu-
"P" docu	rment published prior to the international filling date but in than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same pate	nt family
E .	he actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	search report
	13 June 2000	26/06/2000	
Name ar	nd mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL <sup>1</sup> 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Ginoux, C	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

n ational Application No PCT/EP 00/01636

Patent document cited in search repo	rt	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2203196	A	04-06-1940	NONE	1
EP 648814	A	19-04-1995	JP 7159615 A DE 69422365 D US 5609796 A	23-06-1995 03-02-2000 11-03-1997
CH 172368	Α		NONE	
EP 51785	Α	19-05-1982	DE 3042147 A DE 3167874 D JP 57106799 A	16-06-1982 31-01-1985 02-07-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCI/EP 00/01636

A. KLASSIF IPK 7	CO9B43/10 CO9B45/28 CO9B43/44		
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassif	fikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recheronier	ter Mindestprutstoff (Kiassifikationssystem und Kiassifikationssymbole C09B	)	
Recherchier	de aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, sowe	eit diese unter die recherchierten Gebiete f	allen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	me der Datenbank und evti. verwendete S	uchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US 2 203 196 A (W. HANHART) 4. Juni 1940 (1940-06-04)		11,12
A	Beispiel 3		1-10
Х	EP 0 648 814 A (SUMITOMO CHEMICAL LTD.) 19. April 1995 (1995-04-19) in der Anmeldung erwähnt	CO.,	11,12
А	Seite 18, Zeile 20 -Seite 19, Zei Ansprüche 9,10	le 26;	1-10
X	CH 172 368 A (GESELLSCHAFT FÜR CHI INDUSTRIE IN BASEL) 17. Dezember 1934 (1934-12-17)	EMISCHE	11
A	das ganze Dokument		1-10,12
A	EP 0 051 785 A (BAYER AG) 19. Mai 1982 (1982-05-19) Ansprüche; Beispiele		1-12
	eitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"Besonde "A" Veroff aber "E" ättere: Anm "L" Veroff sche soll k ausg "O" Verof eine "P" Verof	fentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusenen ist sollt besonders bedeutsam anzusenen ist sollt besonders bedeutsam anzusenen ist sollt besonders bedeutsam einer nach dem internationalen liefdedatum veröffentlicht worden ist fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ergienen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer einen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie geführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	T' Spatere Veroffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veroffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Effindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veroffentlichung von besonderer Bede kann aliein aufgrund dieser Veroffentlierlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veroffentlichung m Veroffentlichungen dieser Kategone in diese Verbindung für einen Fachman: "3." Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	t worden ist und mit der ir zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung die beanspruchte Erfindung keit berunend betrachtet t einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und n naheliegend ist
	is Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Ri	echerchenberichts
	13. Juni 2000	26/06/2000	
Name und	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmachtigter Bediensteter Ginoux, C	

### INTERNATIONALED RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich

. die zur selben Patentfamilie genoren

PCT/EP 00/01636

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veroffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veroffentlichung
US 22	03196	Α	04-06-1940	KEINE	
EP 64	8814	A	19-04-1995	JP 7159615 A DE 69422365 D US 5609796 A	23-06-1995 03-02-2000 11-03-1997
CH 17	2368	Α		KEINE	
EP 51	785	Α	19-05-1982	DE 3042147 A DE 3167874 D JP 57106799 A	16-06-1982 31-01-1985 02-07-1982